

## 一种超弹性低模量钛合金及制备和加工方法

### 技术领域

本发明涉及钛合金技术领域，具体地说是一种超弹性低模量钛合金及制备和加工方法，特别是涉及医学应用的具有超弹性、低弹性模量和高人体相容性的 Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Zr-Sn 合金。

### 背景技术

钛合金具有高人体相容性、低密度、低弹性模量、高强度、耐人体体液腐蚀等优点，逐渐替代不锈钢和钴基合金而成为骨骼和牙齿等硬组织替代材料。目前广泛应用于临床医学的医用钛合金主要为 $\alpha$ + $\beta$ 型 Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-7Nb，其弹性模量仅为不锈钢和钴基合金的一半，因而降低了植入体与骨骼模量差异大造成的应力屏蔽效应，减小了骨组织被吸收和植入体断裂的风险。由于含有 Al 和 V 的钛合金在长期植入人体后因磨损和腐蚀释放出具有细胞毒性和神经毒性的 Al 和 V 离子，美国和日本等发达国家在九十年代中期致力于开发具有更好人体相容性的 $\beta$ 型医用钛合金，如美国的 Ti-13Nb-13Zr、Ti-15Mo 和 Ti-35Nb-5Ta-7Zr 以及日本的 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-15Sn-4Nb-2Ta 和 Ti-15Zr-4Nb-4Ta 等合金。以上合金均为高强度低模量医用钛合金，其弹性模量在固溶处理条件下均大于 60 GPa，时效处理时弹性模量一般大于 80 GPa，主要应用于制备承受大载荷的植入体，如人工骨、骨关节、种植齿根和骨板。

对于 Ti-Nb-Zr 系钛合金，目前已有多个关于低模量医用合金的专利申请，对 10~20 wt.%Nb 含量（美国专利号：5,545,227；5,573,401；5,169,597）、35~50 wt.%Nb 含量（美国专利号：5,169,597）以及小于 24 wt.% 含量的 Nb 和 Zr（美国专利号：4,857,269）的三元合金已进行专利保护。以上合金均为低模量医用钛合金，还未见超弹性等功能性性能的公开报道和专利申请。

TiNi 形状记忆合金具有优异的超弹性，利用其功能特性制备的医疗器件在临床医学中广泛应用。由于 Ni 元素对部分人群会产生过敏反应和具有的致癌性，从九十年代中期开始开发不含 Ni 元素的生物医用材料，如无 Ni 医用不锈钢。

钛合金的形状记忆效应最初由 Baker 在 Ti-35 wt.%Nb 合金中发现（Baker C, Shape memory effect in a Titanium-35wt% niobium alloy, Metal Sci J, 1972; 5: 92），随后 Duerig 在 Ti-10V-2Fe-3Al 合金中也发现形状记忆效应（Duerig TW, Richter DF, Albrecht J, Shape memory in Ti-10V-2Fe-3Al, Acta Metall, 1982; 30: 2161）。由于所发现的形状记忆效应只有在高温盐浸快速加热时才产生，且未发现所研究的合金具有超弹性，因此

未对其进行深入研究。最近几年,日本科研人员发现某些钛合金具有超弹性,并对 Ti-V-Al、Ti-V-Ga 和 Ti-V-Ge(美国专利号:6319340)和 Ti-Mo-Al、Ti-Mo-Ga 和 Ti-Mo-Ge(美国专利申请号:20030188810)系超弹性合金进行了专利申请。

5 Hao 在研究亚稳 $\beta$ 型钛合金时指出降低合金的晶粒尺度并控制 $\alpha$ 相的含量是制备高强度低模量钛合金的有效方法(Hao YL, Niinomi M, Kuroda D, Fukunaga K, Zhou YL, Yang R, Suzuki A, Aging response of the Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications, Metall. Mater. Trans. A, 2003; 34: 1007)。因此,制备晶粒在纳米尺度的大块纳米材料是解决以上问题的关键。然而,目前尚未发明能够制备工业应用的大块纳米金属材料的有效方法,则限制了纳米金属材料开发应用。较早期的纳米金属材料的研究主要集中在铜、铁和钛等纯金属或结构合金,近期的研究表明亚稳金属材料可能较为容易进行纳米化处理。由于通常的亚稳金属材料具有超弹性和阻尼等功能性性能,该类材料将有广泛的应用前景。

#### 发明内容

15 本发明的目的是提供一种具有超弹性、低模量、形状记忆、阻尼功能、高强度、耐腐蚀和高人体相容性的新型钛合金(Ti-Nb-Zr系)及制备和加工方法,该体系合金可广泛的应用于制备医疗、体育和工业器械。

为了实现上述目的,本发明技术方案如下:

20 超弹性低模量钛合金,化学成分为 20~35wt%Nb, 2~15wt%Zr, 余量为 Ti 和不可避免的杂质元素;

本发明钛合金中 Nb 和 Zr 含量为 30~45 wt.%, 以保证该合金在室温和人体温度条件下具有大于 2%的超弹性、小于 60GPa 弹性模量和高阻尼性能;

25 本发明钛合金中还可以含有 Sn 或 Al 中的至少一种元素,其含量为 0.1~12 wt.%; 其中 Zr 和 Sn 总含量在 3~20wt.%之间,使该钛合金在-80℃~+100℃之间温度范围内超弹性大于 2%、小于 60GPa 弹性模量和高阻尼性能;

本发明钛合金可以含有少量无毒间隙元素,如 C、N 和/或 O,其含量小于 0.5wt.%。

30 所述超弹性低模量钛合金的制备方法:包括真空熔炼、热处理步骤,所述热处理过程是在 200℃ ~ 900℃固溶处理 10 秒~2 小时、空冷或空冷 2 秒~60 秒后水淬,以提高合金超弹性、阻尼性能和强度;其中,可以在 200℃~900℃固溶处理淬火后,在 200℃~600℃时效处理 10 秒~60 分钟,空冷 2 秒~60 秒后淬火,以提高合金超弹性、阻尼性能和强度;另外,所述热处理可以在 200℃~600℃时效处理 2 分钟~48 小时后冷却处理,使该合金在低弹性模量条件下具有高强度。

所述超弹性低模量钛合金的加工方法：可以进行热加工，包括热轧、热拔丝、热镦等方式；还可以进行冷加工，包括冷轧、冷拔丝、冷镦等方式。其中，冷变形的形变量控制在小于 20%，可以进一步降低合金的杨氏模量，使其小于 45GPa；冷加工变形形变率大于 50%，可以制备晶粒尺度为纳米级的纳米材料。

所述晶粒尺度为纳米级的纳米材料在 500℃~850℃固溶处理 10 秒~2 小时后淬火，以提高晶粒为纳米尺度合金的塑性；或在 300℃~550℃时效处理 10 分钟~10 小时，以提高晶粒为纳米尺度合金的强度；或在 500℃~850℃固溶处理 10 秒~2 小时，然后在 300℃~550℃时效处理 10 分钟~10 小时，以提高晶粒为纳米尺度合金的塑性和强度。

与现有技术相比，本发明更具有如下有益效果：

1. 本发明体系合金具有良好的冷加工性能和很低的加工硬化率，可以通过冷轧制和冷拔丝等冷加工工艺进行大尺度冷变形。

2. 本发明体系合金具有超弹性、形状记忆和阻尼功能以及低弹性模量、高强度、耐腐蚀和高人体相容性。

3. 本发明体系合金经冷变形可以制备晶粒在纳米尺度的纳米材料，通过热处理可以得到超高强度的纳米材料。

4. 本发明可广泛地应用于制备医疗、体育和工业器械。首先，本发明合金具有低弹性模量、超弹性、形状记忆效应和高人体相容性等特性，可以作为生物材料应用于临床医学，具体表现在：1) 本发明体系钛合金由对人体无毒副作用的元素组成，具有高人体相容性，在植入器械方面有如下应用：利用其高强度和低模量特性，可以制备人体骨骼等硬组织替代器械，如人工骨、骨关节、种植齿根和骨板等，减缓因植入材料和骨骼的杨氏模量不匹配而产生的应力屏蔽现象，减弱植入材料对人体的副作用，提高植入器械的使用寿命；2) 由于本发明具有超弹性和形状记忆效应，可以替代对人体易产生过敏反应的 TiNi 形状记忆合金，广泛于制备血管支架和牙齿矫形丝等；3) 利用本发明低模量和超弹性，可以用于制备脊椎等修复的弹性固定器械；4) 采用本发明制备的纳米材料的表面具有高化学活性，易于在其表面制备高生物活性的涂层，如羟基磷灰石和玻璃生物陶瓷，提高钛合金基体、活性涂层和人体组织之间的结合力。其次，本发明合金具有形状记忆效应和超弹性等特性，可以作为工业用功能材料，例如，利用其超弹性可以制备眼镜框，利用其形状记忆效应制备工业用驱动丝。再次，本发明合金具有高强度和低模量特性，除了可以作为人体硬组织替代材料外还可以用于制备高强度结构件、高尔夫球头打击面材料和弹簧等。

附图说明

图 1A 为本发明 Ti-20Nb-2Zr/Ti-35Nb-2Zr 扩散偶扫描电镜照片;

图 1B 为 Ti-20Nb-2Zr/Ti-35Nb-2Zr 扩散偶能谱分析结果;

图 1C 为 Ti-20Nb-2Zr/Ti-35Nb-2Zr 扩散偶成分梯度区杨氏模量的变化;

图 2 为 Ti-Nb-Zr 合金的杨氏模量;

5 图 3 为 Ti-Nb-Zr-Sn 合金的杨氏模量;

图 4A 为 Ti-28Nb-2Zr-8Sn 合金 X 射线衍射谱;

图 4B 为 Ti-32Nb-8Zr-8Sn 合金 X 射线衍射谱;

图 5 为 Ti-30Nb-10Zr 合金加载-卸载拉伸曲线图;

图 6 为 Ti-28Nb-15Zr 合金加载-卸载拉伸曲线图;

10 图 7 为 Ti-28Nb-8Zr-2Sn 合金加载-卸载拉伸曲线图;

图 8 为 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金加载-卸载拉伸曲线图;

图 9 为 Ti-20Nb-4Zr-12Sn 合金加载-卸载拉伸曲线图;

图 10 为 Ti-28Nb-2Zr-6Sn-2Al 合金加载-卸载拉伸曲线图;

图 11 为 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金平均杨氏模量;

15 图 12 为 Ti-Nb-Zr-Sn 合金冷轧板材和箔材图;

图 13 为 Ti-Nb-Zr-Sn 合金冷拔丝材;

图 14 A 为 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金冷扎板材透射电子显微镜明场像图;

图 14 B 为 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金冷扎板材电子衍射图;

20 图 15 为 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金 1.5 毫米冷轧板在 500°C 处理 1 小时的透射电子显微镜电子衍射谱。

### 具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

#### 实施例 1

25 取表 1 所述成分, 采用磁搅拌真空非自耗电弧炉熔炼制备所需合金, 重量 60 克样品。为保证合金成分均匀, 翻转钮扣锭, 反复熔炼三次。钮扣锭在 950°C 锻造成 10mm×10mm 短棒, 线切割成 20×6×4mm 试样。试样经砂纸打磨和抛光处理, 按表 1 所述扩散偶, 分别在真空条件下 1000°C 保温 4 小时进行扩散焊连接。连接的试样置于真空高温热处理炉中, 在 1300°C 条件下保温大于 50 小时, 制备出扩散层厚度超过 30 1 mm 的扩散偶。其中: 由 Ti-20Nb-5Zr 和 Ti-35Nb-5Zr 合金组成扩散偶的扫描电镜照片和能谱分析结果见图 1A、1B。

表 1 Ti-Nb-Zr / Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Zr-Sn / Ti-Nb-Zr-Sn 扩散偶成分

Ti-20Nb-2Zr/Ti-35Nb-2Zr	Ti-20Nb-5Zr/Ti-35Nb-5Zr	Ti-20Nb-8Zr/Ti-35Nb-8Zr
Ti-20Nb-4Zr-2Sn/ Ti-35Nb-4Zr-2Sn	Ti-20Nb-4Zr-5Sn/ Ti-35Nb-4Zr-5Sn	Ti-20Nb-4Zr-8Sn/ Ti-35Nb-4Zr-8Sn
Ti-20Nb-8Zr-2Sn/ Ti-35Nb-8Zr-2Sn	Ti-20Nb-8Zr-5Sn/ Ti-35Nb-8Zr-5Sn	Ti-20Nb-8Zr-8Sn/ Ti-35Nb-8Zr-8Sn
Ti-20Nb-12Zr-2Sn/ Ti-35Nb-12Zr-2Sn	Ti-20Nb-12Zr-5Sn/ Ti-35Nb-12Zr-5Sn	Ti-20Nb-12Zr-8Sn/ Ti-35Nb-12Zr-8Sn

将制备的扩散偶砂纸打磨和电解抛光后, 利用压痕仪研究加载-卸载过程中的弹性恢复、弹性模量和硬度, 确定合金成分与弹性模量和硬度的关系。

Ti-20Nb-2Zr/Ti-35Nb-2Zr 扩散偶成分梯度区杨氏模量的变化见图 1C。

- 5 根据以上研究结果, 确定具有低弹性模量合金的成分范围, 选择图 2 和图 3 中的 Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Zr-Sn 合金成分, 采用磁搅拌真空非自耗电弧炉熔炼 60 克样品。为保证合金成分均匀, 翻转钮扣锭, 反复熔炼三次。钮扣锭在 950℃锻造成 10 mm×10mm 短棒, 封装在真空石英管中, 在 850℃经 30 分钟固溶处理, 将石英管取出空冷 20s 后击碎投入水中。对所述固溶处理的合金, 加工成工作段为 $\phi 3$  mm×15mm 的拉伸测试样品, 在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下进行拉伸实验。为保证拉伸杨氏模量测量的准确性, 采用应变仪记录应力-应变曲线, 从曲线的线弹性变形段计算杨氏模量, 结果参见图 2 和图 3。结果表明: 控制合金元素 Nb、Zr、Sn 的含量, 可以有效降低合金的杨氏模量。

#### 实施例 2

- 15 与实施例 1 不同之处在于: 本实施例研究合金成分对 $\alpha''$  马氏体转变温度的影响, 确定合金具有超弹性性能的成分范围。

- 20 选择表 2 中合金成分, 采用磁搅拌真空非自耗电弧炉熔炼 60 克样品。为保证合金成分均匀, 翻转钮扣锭, 反复熔炼三次。钮扣锭在 950℃锻造成 10 mm×10mm 短棒, 封装在真空石英管中, 在 850℃经 30 分钟固溶处理, 将石英管取出空冷 20s 后击碎投入水中。利用差热分析方法, 以 10℃/分钟的加热和冷却速度, 在 $\pm 150^\circ\text{C}$ 范围内测量合金的马氏体和奥氏体转变温度。分析测量结果, 得出 1 wt.% Nb、Zr 和 Sn 分别降低马氏体转变温度约 17.6℃、41.2℃和 40.9℃ (见表 3)。

表 2 Ti-Nb-Zr-Sn 合金的成分

	20Nb	22Nb	24Nb	26Nb	28 Nb	32 Nb
2Zr-8Sn	√	√	√	√	√	√
4Zr-4Sn	√	√	√	√	√	√
4Zr-8Sn	√	√	√	√	×	√

4Zr-12Sn	√	√	√	×	×	×
6Zr-2Sn	×	×	×	√	√	√
8Zr-2Sn	×	√	√	√	×	×
8Zr-8Sn	√	√	×	×	×	√

表 3 合金元素对合金 $\alpha''$ 马氏体相转变温度的影响

	1 wt.% Nb	1 wt.% Zr	1 wt.% Sn
相转变温度	-17.6 °C	-41.2 °C	-40.9 °C

对于表 2 中所述合金, 经砂纸打磨和腐刻液腐蚀去除应力层后, 利用 X 射线衍射分析仪, 采用  $2\theta/\theta$  连动方法, 在  $2\theta=30\sim90^\circ$  范围内, 扫描速度为  $1^\circ/\text{分钟}$  条件下测量合金的衍射谱, 分析合金中的相组成和各相的晶格常数。其中: Ti-28Nb-2Zr-8Sn 和 Ti-32Nb-8Zr-8Sn 合金的 X 射线衍射谱分别见图 4A、4B。

根据以上合金成分对 $\alpha''$ 马氏体相转变温度影响的实验结果, 选择 $\alpha''$ 马氏体相转变温度低  $0^\circ\text{C}$  的 Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Zr-Sn 合金成分 (具体为: Ti-30Nb-10Zr; Ti-28Nb-15Zr; Ti-28Nb-8Zr-2Sn; Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn; Ti-20Nb-4Zr-12Sn), 采用磁搅拌真空非自耗电弧炉熔炼 60 克样品。为保证合金成分均匀, 翻转钮扣锭, 反复熔炼三次。钮扣锭在  $950^\circ\text{C}$  锻造成  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  短棒, 封装在真空石英管中, 在  $850^\circ\text{C}$  经 30 分钟固溶处理, 将石英管取出空冷 20s 后击碎投入水中。对所述固溶处理的合金, 加工成工作段为  $\phi 3\text{ mm}\times 15\text{ mm}$  的拉伸测试样品, 在  $1\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$  的应变速率下进行循环加载测试。为保证超弹性测试的准确性, 采用应变仪记录应力-应变曲线, 从中确定合金的超弹性。作为图例, 显示 Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Zr-Sn 合金具有良好超弹性的合金加载-卸载测试曲线见图 5~图 9。另外, 对图 5~图 9 加载-卸载测试曲线中弹性变形段斜率的计算表明, Ti-Nb-Zr 和 Ti-Nb-Zr-Sn 系合金具有非常低的杨氏模量, 约为 40~50 GPa, 仅为 Ti-6Al-4V、Ti-6Al-7Nb、Ti-5Al-2.5 Fe 等医用钛合金的 35%~45%。

### 实施例 3

对于添加合金元素 Al 的 Ti-28Nb-2Zr-6Sn-2Al 合金, 采用磁搅拌真空非自耗电弧炉熔炼 60 克样品。为保证合金成分均匀, 翻转钮扣锭, 反复熔炼三次。钮扣锭在  $950^\circ\text{C}$  锻造成  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  短棒, 封装在真空石英管中, 在  $850^\circ\text{C}$  经 30 分钟固溶处理, 将石英管取出空冷 20s 后击碎投入水中。图 10 是该合金加载-卸载拉伸曲线图, 显示添加合金元素 Al 仍然可以获得高超弹性和低弹性模量。

### 实施例 4

根据实施例 1 和 2 的研究结果, 确定具有低弹性模量和超弹性合金的成分范围。下面以 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金为例, 给出加工、热处理工艺及其性能。

采用真空自耗电弧炉，熔炼 30 公斤 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金铸锭。在 850℃ 开坯和锻造，制备  $\phi 20$  毫米棒材，然后在 800℃ 轧成  $\phi 10$  毫米细棒。

$\phi 10$  毫米细棒采用表 4 给出的温度和时间进行热处理，然后空冷 20 秒后水淬。  
热处理后样品加工成工作段为  $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的拉伸试样，在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下进行 3% 加载-卸载测试。为保证杨氏模量和超弹性测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的杨氏模量和超弹性。从表 4 可以看出：合金在较宽的热处理（即固溶处理）温度和热处理时间具有低弹性模量和超弹性。

表 4 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金弹性模量和超弹性

热处理制度	杨氏模量 (Gpa)	超弹性 (%)
热轧态	42	2.8
900°C×60 分钟	44	2.7
850°C×30 分钟	44	2.9
850°C×60 分钟	42	2.8
850°C×90 分钟	45	2.8
700°C×30 分钟	41	2.9
700°C×60 分钟	43	2.8
650°C×30 分钟	46	2.6
650°C×60 分钟	47	2.5
600°C×60 分钟	54	2.2
500°C×10 分钟	48	2.9
500°C×20 分钟	54	2.2
500°C×30 分钟	58	1.9
450°C×10 分钟	50	2.9
450°C×30 分钟	54	2.5
400°C×10 分钟	46	2.9
300°C×10 分钟	44	2.9
850°C×30 分钟+500°C×10 分钟	45	2.8
850°C×30 分钟+450°C×10 分钟	50	2.8

注：表 4 后两个处理为固溶处理并空冷 20 秒水淬后进行时效处理，所述时效处理分别为 500°C×10 分钟、空冷 20 秒后水淬；450°C×10 分钟、空冷 20 秒后水淬。

5  $\phi 10$  毫米细棒在表 5 给出的温度和时间进行热处理（即固溶处理，无水淬），然后空冷。热处理后样品加工成工作段为  $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的拉伸试样，在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下进行 3% 加载-卸载测试。为保证杨氏模量和超弹性测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的杨氏模量和超弹性。从表 5 可以看出：合金在热处理后采用空冷方式也可以获得低弹性模量和超弹性，但超弹性低于表 4 中空冷 20 秒后水淬方式。

表 5 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金弹性模量和超弹性

热处理制度	杨氏模量(GPa)	超弹性(%)
热轧态	42	2.8
850°C×30 分钟	48	2.5
850°C×60 分钟	50	2.5
850°C×90 分钟	47	2.6
500°C×10 分钟	48	2.7

10 表 4 和表 5 给出的是合金的初始杨氏模量，其平均杨氏模量更低。图 11 给出 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金几种典型热处理条件下的平均杨氏模量，显示合金的平均杨氏模量最小值约为 20GPa。

15  $\phi 10$  毫米细棒在表 5 给出的条件进行热处理，然后空冷，加工成工作段为  $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的拉伸测试样品，在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下拉伸测试。为保证杨氏模量测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的杨氏模量。从表 6 可以看出：对于发明合金，在拉伸强度大于 1000MPa 条件下，杨氏模量可以小于 70GPa；在拉伸强度小于 1000MPa 条件下，杨氏模量在 40~50GPa 之间。

表 6 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金室温拉伸性能

热处理制度	杨氏模量 (Gpa)	强度 (Mpa)	塑性 (%)
热轧态	42	850	24
850°C×30 分钟	44	750	29
850°C×60 分钟	42	740	28
700°C×30 分钟	41	750	29
650°C×30 分钟	46	820	25
650°C×60 分钟	47	830	25
500°C×10 分钟	48	950	20
500°C×30 分钟	58	1040	16



500°C×60 分钟	60	1140	15
450°C×240 分钟	70	1250	14
450°C×480 分钟	70	1200	14

注：表 6 后两处理例中采用 450°C×240 分钟、450°C×480 分钟直接时效处理，冷却方式均为空冷。

#### 实施例 5

根据实施例 1 和 2 的研究结果，确定具有低弹性模量和超弹性合金的成分范围。

5 下面以 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金为例，给出加工、热处理工艺及其性能。

采用真空自耗电弧炉，熔炼 30 公斤 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金铸锭。在 850°C 开坯和锻造，制备 $\phi 20$  毫米棒材，然后在 800°C 轧成 $\phi 10$  毫米细棒。

$\phi 10$  毫米细棒在表 7 给出的温度和时间进行热处理，然后空冷 20 秒后水淬。热处理后样品加工成工作段为 $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的拉伸试样，在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下进行 3% 加载-卸载测试。为保证杨氏模量和超弹性测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的杨氏模量和超弹性。

表 7 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金弹性模量和超弹性

热处理制度	杨氏模量 (Gpa)	超弹性 (%)
热轧态	44	2.8
900°C×60 分钟	44	2.6
850°C×30 分钟	44	2.8
850°C×60 分钟	46	2.8
850°C×90 分钟	45	2.8
750°C×60 分钟	44	2.8
700°C×30 分钟	44	2.8
700°C×60 分钟	41	2.9
600°C×60 分钟	48	2.6
600°C×30 分钟	50	2.2
550°C×30 分钟	60	1.8
500°C×10 分钟	50	2.9
500°C×30 分钟	60	2.0
850°C×30 分钟+500°C×10 分钟	47	2.8
850°C×30 分钟+450°C×10 分钟	51	2.7

注：表 7 后两个处理例为固溶处理并空冷 20 秒水淬后进行时效处理，冷却方式分别为空冷 20 秒后水淬。

5  $\phi 10$  毫米细棒在表 8 给出的温度和时间进行热处理，然后空冷。热处理后样品加工成工作段为  $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的拉伸试样，在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下进行 3% 加载-卸载测试。为保证杨氏模量和超弹性测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的杨氏模量和超弹性。

表 8 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金弹性模量和超弹性

热处理制度	杨氏模量 (Gpa)	超弹性 (%)
热轧态	44	2.8
850°C×30 分钟	48	2.5
850°C×60 分钟	50	2.5
850°C×90 分钟	47	2.6
500°C×10 分钟	48	2.7

10  $\phi 10$  毫米细棒在表 9 给出的条件进行热处理，然后空冷。加工成工作段为  $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的拉伸测试样品，在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下拉伸测试。为保证杨氏模量测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的杨氏模量。

表 9 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金室温拉伸性能

热处理制度	杨氏模量 (Gpa)	强度 (Mpa)	塑性 (%)
热轧态	44	850	28
850°C×30 分钟	44	720	33
850°C×60 分钟	46	740	35
700°C×30 分钟	41	750	29
650°C×30 分钟	44	790	31
500°C×10 分钟	50	980	24
500°C×30 分钟	57	1120	20
500°C×60 分钟	62	1240	19
450°C×240 分钟	72	1320	17
450°C×480 分钟	74	1260	18

注：表 9 后两个处理例为直接进行时效处理，冷却方式均为空冷。

#### 实施例 6

采用添加  $\text{TiO}_2$  方法，研究氧含量对 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金杨氏模量和超弹性的

影响。采用磁搅拌真空非自耗电弧炉熔炼 60 克样品，为保证合金成分均匀，翻转钮扣锭，反复熔炼三次。钮扣锭在 950℃ 锻造成 10 mm×10mm 短棒。样品加工成工作段为  $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的拉伸试样，在  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  的应变速率下进行 3% 加载-卸载测试。为保证杨氏模量和超弹性测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的杨氏模量和超弹性。测量结果见表 10。

表 10 氧含量对 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金弹性模量和超弹性影响

氧含量 (wt.%)	杨氏模量 (Gpa)	超弹性 (%)
0.11	42	2.8
0.24	48	2.5
0.42	56	2.0

#### 实施例 7

对于实施例 4 中的热轧制 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金棒材，在室温条件下 2% 拉伸变形后卸载，应力-应变曲线形成完全封闭的环，该环所对应的吸收能为  $0.42 \text{ MJ m}^{-3}$ ，相当 6% 的能量被吸收。该能量吸收率是高阻尼材料聚丙稀和尼龙的 25%，是一种优良的阻尼金属材料。由于 2% 拉伸变形的强度达到 565MPa，可以在高强阻尼环境下使用。

对于实施例 5 中的热轧制 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金棒材，在室温条件下 2% 拉伸变形后卸载，应力-应变曲线形成完全封闭的环，该环所对应的吸收能为  $0.48 \text{ MJ m}^{-3}$ ，相当 6.5% 的能量被吸收。

#### 实施例 8

对于实施例 4 和 5 中的 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 和 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金，在 850℃ 锻造 15 毫米后的板坯，未经中间退火处理条件下进行冷轧，冷轧形变率分别为 80%、90% 和 98%，获得平均晶粒尺寸为 120 纳米、50 纳米和 20 纳米的纳米级合金，轧制成 3mm、1mm 和 0.3mm 的板材和箔材（见图 12）。对于 90% 冷轧形变率箔材，其强度仅比板坯增加约 60MPa，表明发明合金具有非常低的加工硬化率。

对于实施例 4 和 5 中  $\phi 10$  毫米细棒，在 700℃ 经多次热拔丝，制备  $\phi 5$  毫米热拔丝材。 $\phi 5$  毫米丝材未经中间退火处理，经多次冷拔，累积形变率约为 60% 和 75%，冷拔成  $\phi 3.0 \text{ mm}$  和  $\phi 2.5 \text{ mm}$  丝材（见图 13）。

#### 25 实施例 9

对实施例 2 和 3 中图 5-图 10 标明合金，通过循环加载-卸载变形，研究形变率对合金杨氏模量的影响，结果见表 11。

表 11 形变率对合金杨氏模量影响

合金成分	形变率 (%)			
	0	3	5	12
Ti-30Nb-10Zr	45GPa	35 GPa	24 GPa	28 GPa
Ti-28Nb-15Zr	46GPa	34 GPa	23 GPa	31 GPa
Ti-30Nb-8Zr-2Sn	44 GPa	32 GPa	24 GPa	34 GPa
Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn	42 GPa	31 GPa	21 GPa	35 GPa
Ti-20Nb-4Zr-12Sn	46 GPa	34 GPa	26 GPa	34 GPa
Ti-28Nb-2Zr-6Sn-2Al	45 GPa	30 GPa	21 GPa	33 GPa

实施例 10

对于实施例 8 中的 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 和 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金冷轧板材和箔材，  
5 通过透射电镜研究材和箔材的晶粒尺寸，结果表明当冷轧形变率分别为 80%、90%和 98%时，平均晶粒尺寸分别为 120 纳米、50 纳米和 20 纳米。作为图例，图 14A、14B 给出 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金 1.5 毫米冷轧板（冷轧加工形变率为 90%）的透射电子显微镜明场像和电子衍射谱，表明晶粒尺度小于 50 纳米。

10 纳米冷轧板在热处理时可以获得由纳米尺度的β相和α相组成的纳米材料。图 15 给出形变率为 90%冷轧板的 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金在 500℃时效处理 1 小时样品的透射电子显微镜电子衍射谱，表明β基体相和α析出相的晶粒均为纳米尺度；X 射线方法分析显示：β基体相和α析出相的晶粒尺度均约为 10 纳米。

对于 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 和 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金 1.5 毫米厚纳米板材，分别在  
15 350℃、450℃和 500℃时效处理 4 小时空冷。其强度高于 1600MPa，杨氏模量小于 90GPa。

对于 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 和 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金 1.5 毫米厚纳米板材，分别在 550℃、650℃和 750℃固溶处理 10 分钟和 90 分钟，后空冷，其室温拉伸塑性大于 10%。

对于 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 和 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金 0.45 毫米厚纳米板材在 650℃固溶处理 60 分钟空冷，晶粒尺寸仅为 400 纳米；在 500℃时效处理 60 分钟空冷。晶  
20 粒尺寸仅为 15 纳米。表明该纳米材料在高温条件下组织稳定，比通常铜和铁纳米材料具有高的 高温组织稳定性。

对于 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 和 Ti-24Nb-4Zr-7.6Sn 合金 1.5 毫米厚纳米板材，在 600℃固溶处理 1 分钟空冷，在 450℃时效处理 4 小时空冷，其室温强度分别为

1540MPa 和 1520MPa, 室温塑性高于 3%。

# 权 利 要 求 书

1、一种超弹性低模量钛合金,其特征在于:所述合金的化学成分为 20~35wt%Nb, 2~15wt%Zr, 余量为 Ti 和不可避免的杂质元素。

5 2、按照权利要求 1 所述超弹性低模量钛合金,其特征在于:所述合金 Nb 和 Zr 的总含量在 30~45wt%。

3、按照权利要求 1 所述超弹性低模量钛合金,其特征在于:所述合金中还含有 Sn、Al 中的至少一种元素,其含量为 0.1~12wt%。

10 4、按照权利要求 3 所述超弹性低模量钛合金,其特征在于:所述合金中 Zr 和 Sn 总含量在 3~20wt%之间。

5、按照权利要求 1、2、3、4 之一所述超弹性低模量钛合金,其特征在于:所述合金中可以含有至少一种 C、N、O 无毒间隙元素,其含量小于 0.5wt%。

15 6、一种超弹性低模量钛合金的制备方法,包括真空熔炼、热处理步骤,其特征在于:所述热处理过程是在 200℃~900℃下固溶处理 10 秒~2 小时,冷却方式为空冷或空冷 2 秒~60 秒后淬火。

7、按照权利要求 6 所述超弹性低模量钛合金的制备方法,其特征在于:所述固溶处理并淬火后,在 200℃~600℃下时效处理 10 秒~60 分钟、空冷 2 秒~60 秒后淬火。

8、一种超弹性低模量钛合金的制备方法,包括真空熔炼、热处理步骤,其特征在于:所述热处理在 200℃~600℃时效处理 2 分钟~48 小时,冷却方式为空冷。

20 9、一种超弹性低模量钛合金的加工方法,包括热加工和冷加工,其特征在于:冷加工为冷轧、冷拔丝、冷旋锻或冷镦冷变形,冷变形的形变率小于 20%。

10、一种超弹性低模量钛合金的加工方法,包括热加工和冷加工,其特征在于:冷加工为冷轧、冷拔丝、冷旋锻或冷镦冷变形,冷变形形变率大于 50%,获得晶粒尺度为纳米级的纳米合金材料。

25 11、按照权利要求 10 所述超弹性低模量钛合金的加工方法,其特征在于:晶粒尺度为纳米级的纳米合金材料在 500~850℃固溶处理 10 秒~2 小时后淬火。

12、按照权利要求 10 所述超弹性低模量钛合金的加工方法,其特征在于:晶粒尺度为纳米级的纳米材料在 300~550℃时效处理 10 分钟~10 小时,获得超高强纳米合金材料。

30 13、按照权利要求 10 所述超弹性低模量钛合金的加工方法,其特征在于:晶粒尺度为纳米级的纳米材料在 500~850℃固溶处理 10 秒~2 小时,然后在 300~550℃时效处理 10 分钟~10 小时。

## 经修改的权利要求

[国际局收到日：2005年4月29日 (04.29.2005);  
将原始权利要求1-13用新的权利要求1-13替换 (共1页)]

1、一种超弹性低模量钛合金，其特征在于：所述合金的化学成分为大于等于 20 wt%、小于 30wt%Nb, 2~15wt%Zr, 余量为 Ti 和不可避免的杂质元素。

2、按照权利要求 1 所述超弹性低模量钛合金，其特征在于：所述合金 Nb 和 Zr 的总含量在 30~45wt%。

3、按照权利要求 1 所述超弹性低模量钛合金，其特征在于：所述合金中还含有 Sn、Al 中的至少一种元素，其含量为 0.1~12wt%。

4、按照权利要求 3 所述超弹性低模量钛合金，其特征在于：所述合金中 Zr 和 Sn 总含量在 3~20wt%之间。

5、按照权利要求 1、2、3、4 之一所述超弹性低模量钛合金，其特征在于：所述合金中可以含有至少一种 C、N、O 无毒间隙元素，其含量小于 0.5wt%。

6、一种按照要求 1 所述超弹性低模量钛合金的制备方法，包括真空熔炼、热处理步骤，其特征在于：所述热处理过程是在 200°C~900°C 下固溶处理 10 秒~2 小时，冷却方式为空冷或空冷 2 秒~60 秒后淬火。

7、按照权利要求 6 所述超弹性低模量钛合金的制备方法，其特征在于：所述固溶处理并淬火后，在 200°C~600°C 下时效处理 10 秒~60 分钟、空冷 2 秒~60 秒后淬火。

8、一种按照要求 1 所述超弹性低模量钛合金的制备方法，包括真空熔炼、热处理步骤，其特征在于：所述热处理在 200°C~600°C 时效处理 2 分钟~48 小时，冷却方式为空冷。

9、一种按照要求 1 所述超弹性低模量钛合金的加工方法，包括热加工和冷加工，其特征在于：冷加工为冷轧、冷拔丝、冷旋锻或冷镦冷变形，冷变形的形变率小于 20%。

10、一种按照要求 1 所述超弹性低模量钛合金的加工方法，包括热加工和冷加工，其特征在于：冷加工为冷轧、冷拔丝、冷旋锻或冷镦冷变形，冷变形的形变率大于 50%，获得晶粒尺度为纳米级的纳米合金材料。

11、按照权利要求 10 所述超弹性低模量钛合金的加工方法，其特征在于：晶粒尺度为纳米级的纳米合金材料在 500~850°C 固溶处理 10 秒~2 小时后淬火。

12、按照权利要求 10 所述超弹性低模量钛合金的加工方法，其特征在于：晶粒尺度为纳米级的纳米材料在 300~550°C 时效处理 10 分钟~10 小时，获得超高强纳米合金材料。

13、按照权利要求 10 所述超弹性低模量钛合金的加工方法，其特征在于：晶粒尺度为纳米级的纳米材料在 500~850°C 固溶处理 10 秒~2 小时，然后在 300~550°C 时效处理 10 分钟~10 小时。

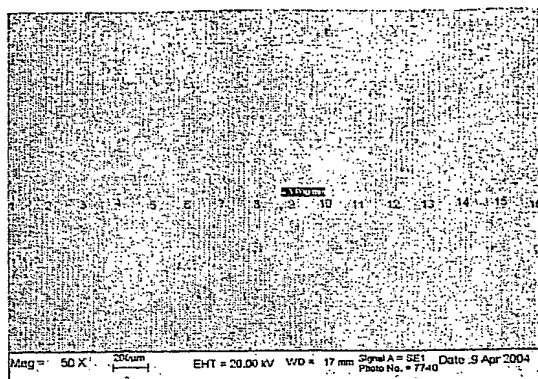


图 1A

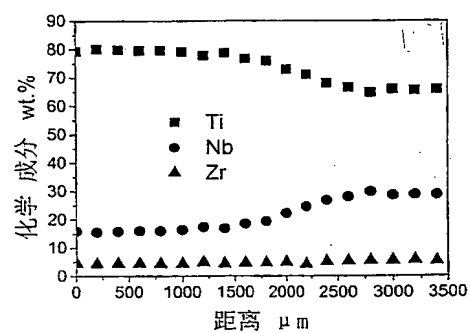


图 1B

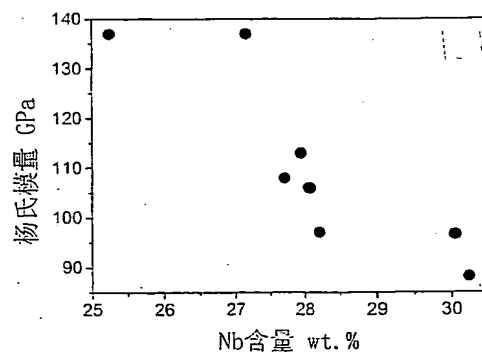


图 1C



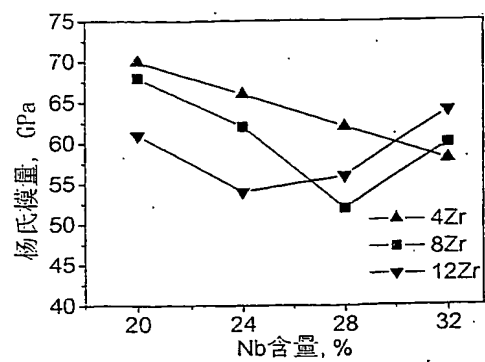


图 2

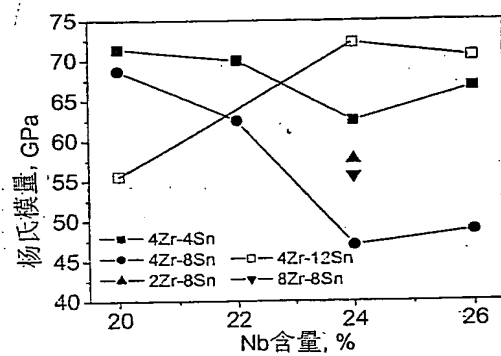


图 3

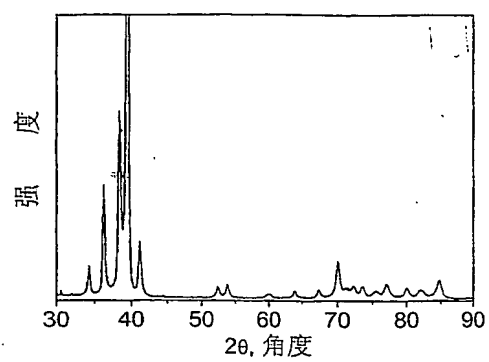


图 4A

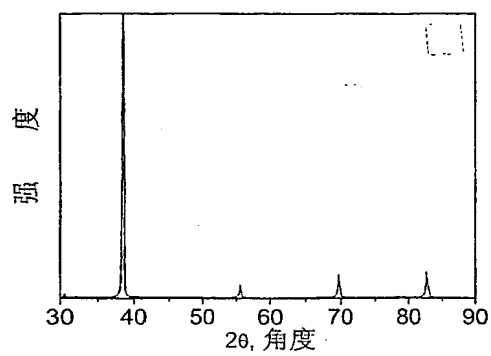


图 4B

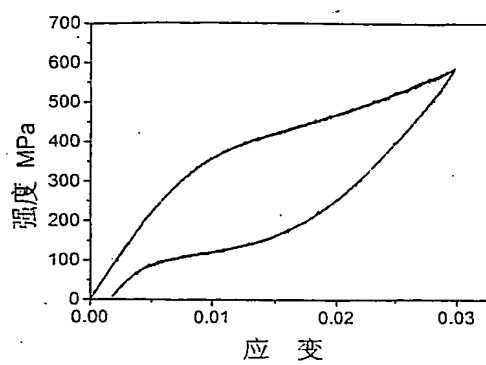


图 5

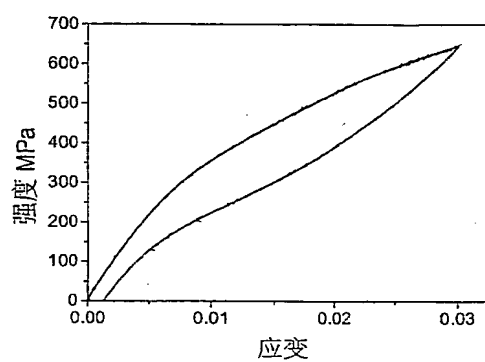


图 6

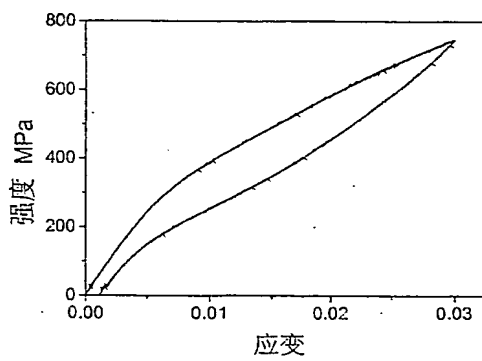


图 7

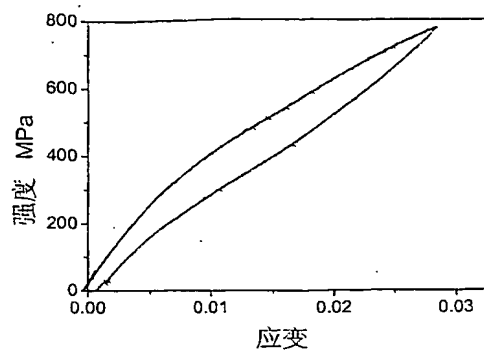


图 8

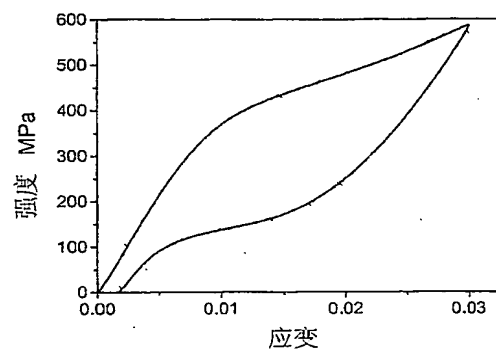


图 9

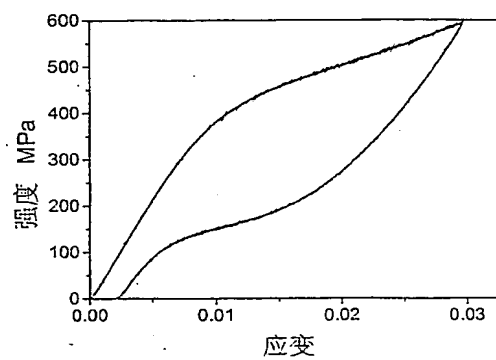


图 10

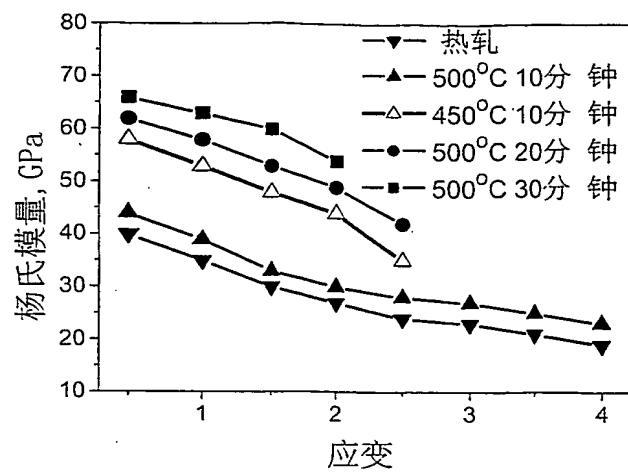


图 11

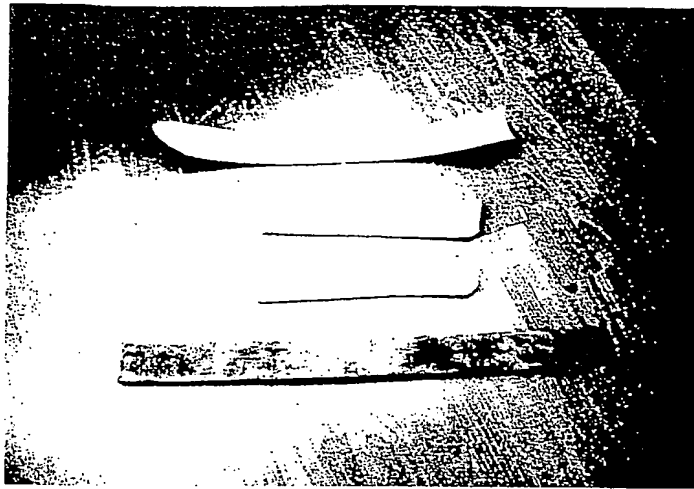


图 12

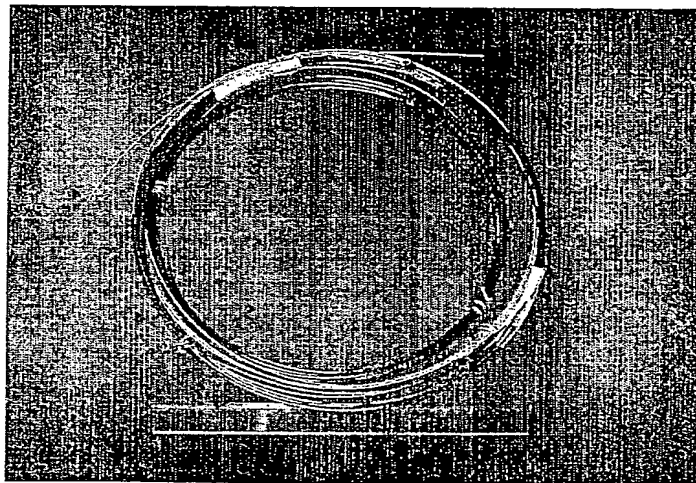


图 13

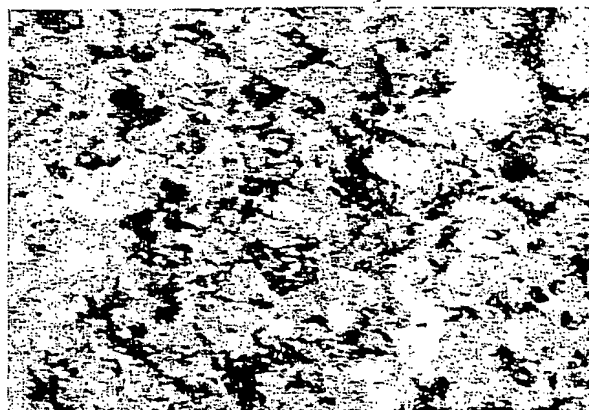


图 14 A

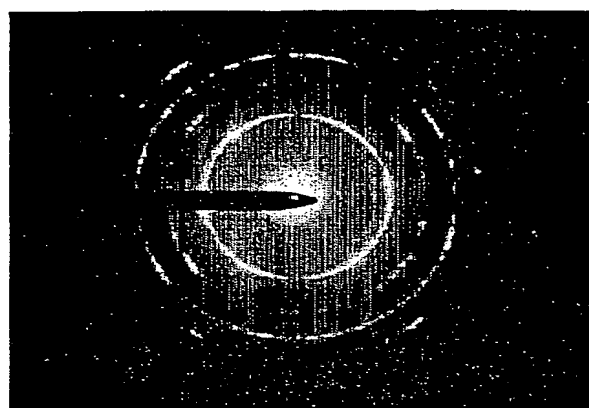


图 14 B

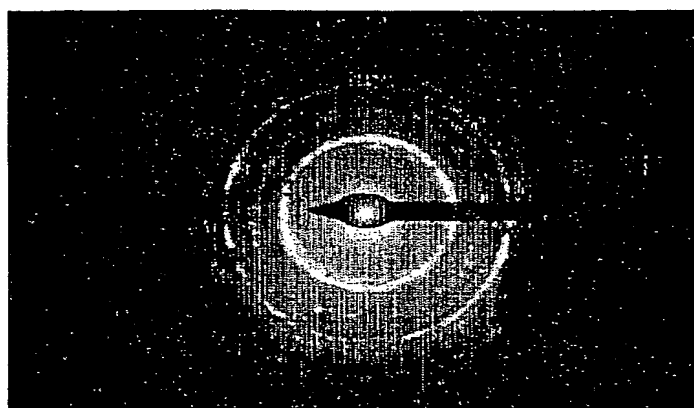


图 15